

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-279739

(43)Date of publication of application : 20.10.1998

(51)Int.Cl.

C08L 23/02
C08K 5/098
// (C08L 23/02
C08L 93:04)

(21)Application number : 09-106603

(71)Applicant : NEW JAPAN CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 08.04.1997

(72)Inventor : SADAMITSU KIYOSHI
ISHIKAWA MASAHIDE
KOBAYASHI TOSHIKI
FUJITA ATSUSHI

(54) NULCEATING AGENT COMPOSITION FOR POLYOLEFIN RESIN AND POLYOLEFIN RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain both a nucleating agent composition for a polyolefin resin, good in dispersibility in the resin and having modifying effects in relation to crystallization rate, transparency, gloss, rigidity and moldability and a polyolefin resin composition containing the nucleating agent composition.

SOLUTION: This nucleating agent composition for a polyolefin resin comprises dehydroabietic acid or a rosin acid mixture consisting essentially of the dehydroabietic acid and one or more metallic salts selected from the group of sodium salts, lithium salts, aluminum salts and magnesium salts (except a metallic salt of the rosin acid). Furthermore, a calcium salt (except a calcium rosinate) may be compounded therewith.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

REST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-279739

(43) 公開日 平成10年(1998)10月20日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	P I
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02
C 0 8 K 5/098		C 0 8 K 5/098
// (C 0 8 L 23/02		
93; 04)		

審査請求 未請求 請求項の数14 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平9-106603	(71) 出願人	000191250 新日本理化学株式会社 京都府京都市伏見区葦島矢倉町13番地
(22) 出願日	平成9年(1997)4月8日	(72) 発明者	定光 清 京都府京都市伏見区葦島矢倉町13番地 新 日本理化学株式会社内
		(72) 発明者	石川 雅英 京都府京都市伏見区葦島矢倉町13番地 新 日本理化学株式会社内
		(72) 発明者	小林 稔明 京都府京都市伏見区葦島矢倉町13番地 新 日本理化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオレフィン樹脂用核剤組成物並びにポリオレフィン樹脂組成物

(57) 【要約】

【目的】 樹脂に対する分散性が良好で、結晶化速度、透明性、光沢、剛性及び成形性に関して優れた改質効果を有する新規有用なポリオレフィン樹脂用核剤組成物及び当該核剤組成物を含有してなるポリオレフィン樹脂組成物を提案する。

【構成】 デヒドロアビエチン酸又はデヒドロアビエチン酸を必須成分とするロジン酸混合物並びにカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、アルミニウム塩及びマグネシウム塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属塩（但し、ロジン酸金属塩を除く。）を含有する。又、更に、カルシウム塩（但し、ロジン酸カルシウム塩を除く。）を配合してもよい。

(2)

特開平10-279739

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 デヒドロアビエチン酸又はデヒドロアビエチン酸を必須成分とするロジン酸混合物（以下「ロジン酸類」と総称する。）並びにカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、アルミニウム塩及びマグネシウム塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属塩（但し、ロジン酸金属塩を除く。）を含有してなることを特徴とするポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項2】 金属塩が、炭素数2～50の脂肪族カルボン酸金属塩、炭素数1～50の脂肪族スルホン酸金属塩、炭素数1～50の脂肪族リン酸エステル金属塩、炭素数7～60の芳香族カルボン酸金属塩、炭素数6～60の芳香族スルホン酸金属塩、炭素数6～60の芳香族リン酸エステル金属塩、炭素数7～60の脂環族カルボン酸金属塩、炭素数6～60の脂環族スルホン酸金属塩及び炭素数6～60の脂環族リン酸エステル金属塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属塩である請求項1に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項3】 金属塩が、炭素数10～50の脂肪族カルボン酸金属塩である請求項1に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項4】 金属塩が、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウム及びステアリン酸マグネシウムよりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属塩である請求項1に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項5】 金属塩の融解温度が300℃以下である請求項1～4のいずれかの請求項に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項6】 ロジン酸類（A）に対する金属塩（B）の重量比〔B/A〕が0.01～2である請求項1～5のいずれかの請求項に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項7】 更に、カルシウム塩（但し、ロジン酸カルシウムを除く。）を含有してなる請求項1～6のいずれかの請求項に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項8】 カルシウム塩が、炭素数2～50の脂肪族カルボン酸カルシウム塩、炭素数1～50の脂肪族スルホン酸カルシウム塩、炭素数1～50の脂肪族リン酸エステルカルシウム塩、炭素数7～60の芳香族カルボン酸カルシウム塩、炭素数6～60の芳香族スルホン酸カルシウム塩、炭素数6～60の芳香族リン酸エステルカルシウム塩、炭素数7～60の脂環族カルボン酸カルシウム塩、炭素数6～60の脂環族スルホン酸カルシウム塩及び炭素数6～60の脂環族リン酸エステルカルシウム塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上のカルシウム塩である請求項7に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項9】 カルシウム塩が、炭素数10～50の脂

肪族カルボン酸のカルシウム塩である請求項7に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項10】 カルシウム塩が、ステアリン酸カルシウムである請求項7に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項11】 金属塩の融解温度及び／又はカルシウム塩の融解温度が300℃以下である請求項7に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項12】 ロジン酸類（A）に対する金属塩（B）とカルシウム塩（C）との合計の重量比〔（B+C）/A〕が0.01～2である請求項7～11のいずれかの請求項に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項13】 金属塩（B）に対するカルシウム塩（C）の重量比〔C/B〕が10以下である請求項7～12のいずれかの請求項に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物。

【請求項14】 ポリオレフィン樹脂100重量部に對して請求項1～13のいずれかの請求項に記載のポリオレフィン樹脂用核剤組成物を0.01～2重量部配合してなるポリオレフィン樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新規有用なポリオレフィン樹脂用核剤組成物並びに当該核剤組成物を含有してなるポリオレフィン樹脂組成物に関する。一般に、ポリオレフィン樹脂用核剤とは、ポリオレフィン樹脂の結晶化速度の促進、成形品の透明性及び光沢などの光学的性質の改善及び剛性、弾性率などの力学的性質の向上に寄与する樹脂添加剤をいう。

【0002】

【従来の技術】近年、ロジン酸及び／又はロジン酸金属塩を主成分とする組成物がポリオレフィン樹脂用核剤として提案された（特開平7-330967号、特開平7-331081号）。しかしながら、ロジン酸を単独でポリオレフィン樹脂へ適用した場合は、結晶化速度の向上効果が十分でなく、得られる成形品の弾性率、透明性、光沢などの向上も不十分である。即ち、ロジン酸単独の核剤効果は極めて低い。又、ロジン酸金属塩又はロジン酸とロジン酸金属塩との混合物は、樹脂への分散性が乏しく当該成形品中に未分散の核剤に起因すると思われる斑点が残る。

【0003】更に、ロジン酸部分金属塩（即ち、ロジン酸金属塩とロジン酸との混合物又は未中和のロジン酸を含まないロジン酸金属塩）を当該核剤として含有する樹脂組成物が提案されている（特開平8-277343号、特開平8-277366号）。しかしながら、当該ロジン酸部分金属塩は、樹脂に対する分散性が乏しく、当該成形品中に未分散の核剤に起因すると思われる斑点が認められ、核剤の分散性の改良及び核剤効果を十分に

3

発現させるには、更に以下に示す(1)～(3)の工夫が必要とされる。

(1) ポリオレフィン樹脂との熔融混練を少なくとも2回以上行う(特開平8-277343号、特開平8-277366号)。

(2) 金属塩の異なるロジン酸金属塩を2種類以上組み合わせて用いる(特開平8-277343号)。

(3) ロジングリセリンエステル、帯電防止剤、高級脂肪酸金属塩、ポリオレフィンワックス、水添石油樹脂から選ばれる少なくとも1種の相溶化剤と当該核剤とを併用する(特開平8-277366号)。

しかしながら、かかる方法は操作が煩雑になる上に、

(1)～(3)に記載の工夫によっても必ずしも核剤の分散性が十分に改良されているとはいえず、いずれの核剤組成物においてもまだ改善の余地が認められる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記課題点を克服し、且つ結晶化速度、透明性、光沢、剛性及び成形性に関して優れた改質効果を有する新規有用なポリオレフィン樹脂用核剤組成物及び当該核剤組成物を含有してなるポリオレフィン樹脂組成物を提案することを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討する中で特定のロジン酸類と特定の金属塩とをポリオレフィン樹脂に対して併用配合することにより樹脂への分散性が改善され、且つロジン酸類又は金属塩をそれぞれ単独でポリオレフィン樹脂に配合した場合に比べて結晶化速度、成形品の透明性、光沢及び弾性率が飛躍的に向上することを見だし、かかる驚くべき知見に基づいて本発明を完成するに至った。尚、当該ロジン酸類と金属塩とは熔融ポリオレフィン樹脂中で何らかの相互作用を示し、両成分の相乗効果により優れた核剤効果を発現すると考えられるが、その機構については明かでない。

【0006】本発明に係るポリオレフィン樹脂用核剤組成物は、デヒドロアビエチン酸又はデヒドロアビエチン酸を必須成分とするロジン酸混合物(以下「ロジン酸類」と総称する。)並びにカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、アルミニウム塩及びマグネシウム塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属塩(但し、ロジン酸金属塩は除く。)(以下「金属塩B」という。)を含有してなることを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明に係るロジン酸混合物は、デヒドロアビエチン酸を必須成分とする樹脂酸混合物である。当該混合物を構成する樹脂酸としては、主成分であるデヒドロアビエチン酸の他、アビエチン酸、イソビマル酸、レボビマル酸、ジヒドロアビエチン酸、ネオアビエチン酸、テトラヒドロアビエチン酸、エリチオン

(3)

特開平10-279739

4

酸、パラストリン酸、ビマル酸、サンダラコビマル酸などの複数の化合物が挙げられる。かかる樹脂酸混合物中におけるデヒドロアビエチン酸の含有量としては、30重量%以上が推奨される。更に60重量%以上が好ましく、より好ましくは90重量%以上である。

【0008】本発明に係る金属塩Bとしては、炭素数2～50の脂肪族カルボン酸の金属塩、炭素数1～50の脂肪族スルホン酸の金属塩、炭素数1～50の脂肪族リン酸エステルの金属塩、炭素数7～60の芳香族カルボン酸の金属塩、炭素数6～60の芳香族スルホン酸の金属塩、炭素数6～60の芳香族リン酸エステルの金属塩、炭素数7～60の脂肪族カルボン酸の金属塩、炭素数6～60の脂肪族スルホン酸の金属塩及び炭素数6～60の脂肪族リン酸エステルの金属塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属塩が挙げられる。ここでいう金属塩とは、それぞれのカリウム塩、ナトリウム塩、リチウム塩、アルミニウム塩及びマグネシウム塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上の金属塩である。

20

【0009】脂肪族カルボン酸としては、乳酸、酪酸、ソルビン酸、レブリン酸、カブロン酸、カプリル酸、ノナン酸、デカン酸、ウンデカン酸、ラウリン酸、グルコン酸、ステアリン酸、オレイン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リノール酸、リノール酸、リノレン酸、パルミチン酸、ペヘニン酸、モンタン酸などの脂肪族モノカルボン酸；マロン酸、フマル酸、マレイン酸、琥珀酸、グルタル酸、メチルグルタル酸、アスパラギン酸、リンゴ酸、アジピン酸、グルタミン酸、酒石酸、アゼライン酸、セバシン酸、ダイマー酸などの脂肪族ジカルボン酸；クエン酸、ブタンテトラカルボン酸、トリカルバリル酸などの脂肪族多価カルボン酸及びイソ酪酸、オクチル酸、イソステアリン酸などの分岐カルボン酸が例示される。

30

【0010】脂肪族スルホン酸としては、アルキル(炭素数3～30)エーテルスルホン酸、アルケン(炭素数8～30)モノスルホン酸、ヒドロキシアルカン(炭素数8～24)スルホン酸などが例示される。

【0011】脂肪族リン酸エステルとしては、リン酸モノアルキル(炭素数1～30)、リン酸ジアルキル(炭素数1～30)、アルキル(炭素数1～30)エーテルリン酸モノエステル、アルキル(炭素数1～30)エーテルリン酸ジエステルなどが例示される。

40

【0012】芳香族カルボン酸としては、安息香酸、又はハロゲン又は炭素数1～10のアルキル基又はアルケニル基又はアルコキシル基で置換されたモノ又はジ又はトリ又はテトラ置換型安息香酸が例示され、より具体的にはp-tert-ブチル安息香酸、p-イソブチル安息香酸、o-トリル酸、p-トリル酸、p-クロロ安息香酸、クミン酸、o-イソプロピル安息香酸、3,5-ジメチル安息香酸、p-エチル安息香酸、p-メトキシ

50

(4)

特開平10-279739

5

安息香酸、p-エトキシ安息香酸、p-フェノキシ安息香酸、サリチル酸、o-ベンジル安息香酸、p-フェニル安息香酸などが例示される。更に、安息香酸系以外では α -ナフトエ酸、マンデル酸、p-トリル酢酸、ジフェニル酢酸、フェノキシ酢酸、ベンジル酸などの芳香族モノカルボン酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、トリメシン酸、トリメリット酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ビフェニルエーテルテトラカルボン酸、ピロメリット酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルメタンテトラカルボン酸、ジフェニルプロパンテトラカルボン酸などの芳香族多価カルボン酸が例示される。

【0013】芳香族スルホン酸としては、ベンゼンスルホン酸、アルキル（炭素数1～18）ベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、アルキル（炭素数1～18）ナフタレンスルホン酸、G酸、C酸などが例示される。

【0014】芳香族リン酸エステルとしては、リン酸モノフェニル、リン酸ジフェニル、モノ又はジ又はトリ又はテトラアルキル（炭素数1～18）フェノールのリン酸モノ又はジエステルなどが例示される。

【0015】脂環族カルボン酸としては、シクロヘキサンカルボン酸、炭素数1～10のアルキル基又はアルケニル基又はアルコキシニル基で置換されたモノ又はジ又はトリ又はテトラ置換型シクロヘキサンカルボン酸が例示され、より具体的には、4-メチルシクロヘキサンカルボン酸、4-エチルシクロヘキサンカルボン酸、4-メトキシシクロヘキサンカルボン酸、4-エトキシシクロヘキサンカルボン酸、ナフテン酸、コール酸などの脂環族モノカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アルキル基置換型シクロヘキサンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸などの脂環族多価カルボン酸が例示される。

【0016】脂環族リン酸エステルとしては、リン酸モノシクロヘキシル、リン酸ジシクロヘキシル、モノ又はジ又はトリ又はテトラアルキル（炭素数1～18）シクロヘキサンールのリン酸モノエステル又はジエステルなどが例示される。

【0017】上記金属塩Bの中でも炭素数10～50の脂環族カルボン酸の金属塩が好ましく、特にステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウム及びステアリン酸マグネシウムよりなる群から選ばれる1種又は2種以上のステアリン酸金属塩が推奨される。

【0018】ロジン酸類(A)に対する金属塩B(B)の推奨される重量比率(B/A)としては、0.01～2が好ましく、より好ましくは0.05～1、更に好ましくは0.1～1である。かかる重量比が0.01未満

6

の場合又は2より高い場合は核剤効果が十分に発現しにくく、いずれの場合も好ましくない。

【0019】ロジン酸類及び金属塩Bに加えて、更にカルシウム塩（但し、ロジン酸カルシウムを除く。）を併用してなる組成物は、ポリオレフィン樹脂に対してより優れた核剤効果を示す。

【0020】本発明に係るカルシウム塩としては、炭素数2～50の脂環族カルボン酸カルシウム塩、炭素数1～50の脂環族スルホン酸カルシウム塩、炭素数1～50の脂環族リン酸エステルカルシウム塩、炭素数7～60の芳香族カルボン酸カルシウム塩、炭素数6～60の芳香族スルホン酸カルシウム塩、炭素数6～60の芳香族リン酸エステルカルシウム塩、炭素数7～60の脂環族カルボン酸カルシウム塩、炭素数6～60の脂環族スルホン酸カルシウム塩及び炭素数6～60の脂環族リン酸エステルカルシウム塩よりなる群から選ばれる1種又は2種以上のカルシウム塩を例示することができる。

尚、当該カルシウム塩を構成する酸又はエステルとしては、前記金属塩Bを構成する酸又はエステルとして例示された各種の化合物を挙げることができる。

【0021】上記カルシウム塩の中でも炭素数10～50の脂環族カルボン酸のカルシウム塩であることが好ましく、特にステアリン酸カルシウムが推奨される。

【0022】本発明に係るロジン酸類と金属塩Bの2成分及びロジン酸類と金属塩Bとカルシウム塩の3成分は、それぞれ2成分間又は3成分間で相乗効果を示し核剤効果を発現する。その結果、各成分をそれぞれ単独でポリオレフィン樹脂に適用した場合に比べて結晶化温度、成形品の透明性、光沢及び導電率は向上する。

【0023】金属塩Bとカルシウム塩の組み合わせとしては、炭素数10～50の脂環族カルボン酸の金属塩と炭素数10～50の脂環族カルボン酸のカルシウム塩との組み合わせが好ましく、推奨される例として具体的には、ステアリン酸カリウム、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミニウム及びステアリン酸マグネシウムよりなる群から選ばれる1種又は2種以上のステアリン酸金属塩とステアリン酸カルシウムの組み合わせが挙げられる。

【0024】即ち、ステアリン酸金属塩及びステアリン酸カルシウムは、ポリオレフィンに含まれる酸性成分、具体的には塩酸の中和捕捉剤として、又は滑剤として一般的に利用されており、これを当該ロジン酸類と特定の割合でポリオレフィンに併用配合すれば、従来の処方を大きく変更することなく、従来の中和捕捉剤としての効果と本発明に係る核剤効果の二つの効果を両立することが可能である。

【0025】上記金属塩B及びカルシウム塩の融解温度（融点又は熔融温度）は、ポリオレフィン樹脂への分散性から見た場合、いずれも300℃以下であることが好ましく、より好ましくは260℃以下、更に好ましくは

(5)

特開平10-279739

7

240以下である。融解温度が300℃を超える場合には、樹脂への分散性及び核剤効果は低下する傾向にある。従って、金属塩Bを単独で用いる場合にはその金属塩Bの融解温度が300℃以下であること、又、金属塩Bとカルシウム塩とを併用する場合にはそれらのいずれか又は両者の融解温度が300℃以下であることが望ましい。

【0026】当該金属塩B（B）に対するカルシウム塩（C）の割合は特に限定されないが、十分な相乗効果及び核剤効果を得るために、金属塩Bに対するカルシウム塩の重量比〔C/B〕は1以下であることが好ましく、より好ましくは5以下、更に好ましくは2以下である。かかる重量比が1より高い場合は、核剤効果の発現が乏しい。

【0027】ロジン酸類に対する金属塩B及びカルシウム塩の併用割合は特に限定されないが、十分な相乗効果及び核剤効果を得るためには、ロジン酸類（A）に対する金属塩（B）とカルシウム塩（C）との合計の重量比〔（B+C）/A〕が0.01～2が好ましく、より好ましくは0.05～1、更に好ましくは0.1～1である。かかる重量比が0.01より低い場合又は2より高い場合は、核剤効果が十分に発現されにくい。

【0028】本発明に係るロジン酸類、金属塩B及びカルシウム塩のポリオレフィン樹脂への添加方法としては、それぞれ別々に樹脂へ混合することも可能である。予めロジン酸類と金属塩B及びカルシウム塩を混合して核剤組成物を調製した後、所定量の当該核剤組成物を樹脂へ配合することも可能である。後者の場合は所定量のロジン酸類と金属塩B及びカルシウム塩をパウダー状又はペレット状などの形態で、一度に同時に樹脂へ配合できることの利便性に加え、当該ロジン酸類に生じる静電気を抑制できるため、取扱いが容易となる。

【0029】当該核剤組成物の粒径は、ポリオレフィン樹脂への分散性及び溶解性から見た場合には、一般的に小さい方が好ましい。具体的には、500μm以下、好ましくは300μm以下、より好ましくは200μm以下である。従って、ポリオレフィン樹脂への分散性及び溶解性を改良するためには、当該核剤組成物をポリオレフィン樹脂への添加前に粉碎処理、微粉末化して用いるのが好ましい。

【0030】一方、核剤組成物を仕込む際に発生する粉塵を抑制し、作業環境を改善するためには、上記微細化した核剤組成物を球形や円柱状などの形状に顆粒化した当該核剤組成物の使用が好ましい。

【0031】ポリオレフィン樹脂に対する本発明に係る核剤組成物の適用量としては、特に限定されないが、核剤の改質効果と経済性を考慮した場合、以下に示す添加量が一般的である。即ち、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して0.01～2重量部、好ましくは0.02～1.0重量部、より好ましくは0.05～0.8重量

8

部である。添加量が0.01重量部未満では、効果の発現が乏しく、2重量部を超えて添加した場合には経済的ではない。

【0032】又、核剤組成物の添加方法としては、公知の方法が任意に選択できる。即ち、直接樹脂と混合することも可能であるし、樹脂とのマスターバッチを調製した後、再配合することも可能である。

【0033】本発明に係る核剤組成物、即ち、ロジン酸類と金属塩B、又はロジン酸類、金属塩B及びカルシウム塩を含有する核剤組成物は、従来のロジン金属塩系の核剤とは異なり、ロジン酸そのものを核剤成分とするため、ロジン酸の中和処理が不要となり、製造コストの大幅な低減が可能となる。又、ロジン金属塩の融解温度が一般に300℃以上であることに比べてロジン酸類の融点は約160℃と低く、ロジン酸類と融点が300℃以下の金属塩B、又はロジン酸類及び融点が300℃以下の金属塩B並びに融点が300℃以下のカルシウム塩を併用することにより、これまでの問題点であったポリオレフィン樹脂との複数回の熔融混練操作を必要とせず、且つ他の相溶化剤を添加することなく、1回の樹脂との熔融混練で優れた核剤性能を発現させることが可能である。即ち、作業性がきわめて良好な核剤である。

【0034】特に成形加工温度が一般に200℃～280℃であるポリプロピレンよりも140℃～200℃のポリエチレンへの応用にはきわめて有効であり、例えば190℃での熔融混練においても、樹脂への均一分散が可能である。

【0035】本発明に係るポリオレフィン樹脂は、結晶化度5～100%、好ましくは15～95%の結晶性樹脂であって、具体的にはポリエチレン系樹脂、立体規則性のポリプロピレン系樹脂及びポリブテン系樹脂が例示される。又、複数のポリオレフィン樹脂混合物も選択される。

【0036】ポリエチレン系樹脂としては、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及びエチレン含量50重量%以上のエチレンコポリマーが例示される。

【0037】ポリプロピレン系樹脂としては、プロピレンホモポリマー及びプロピレン50重量%以上のプロピレンコポリマーが例示される。

【0038】ポリブテン系樹脂としては、ブテンホモポリマー及びブテン含量50重量%以上のブテンコポリマーが例示される。

【0039】上記各々のコポリマーは、ランダムコポリマーでもよく、ブロックコポリマーでもよい。又、これら樹脂の立体規則性はアイソタクチックでもシンジオタクチックでもよい。

【0040】上記各々のコポリマーを構成し得るモノマーとしては、具体的にはエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、ノネ

9

ン、デセン、ウンデセン、ドデセンなどの α -オレフィン、1, 4-エンドメチレンシクロヘキセンなどのビシクロ型モノマー、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチルなどの(メタ)アクリル酸エステル、酢酸ビニル、マレイン酸などが例示できる。

【0041】かかる重合体を製造する触媒としては、従来公知のいずれの触媒も適用される。具体的には、一般に使用されているラジカル触媒やチーグラー・ナッタ型触媒はもちろん、遷移金属化合物(例えば、三塩化チタン、四塩化チタンなどのチタンのハロゲン化物)を塩化マグネシウムなどのハロゲン化マグネシウムを主成分とする担体に担持してなる触媒と、アルキルアルミニウム化合物(トリエチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリドなど)とを組み合わせてなる触媒系やメタロセン触媒系を使用できる。

【0042】本発明に係るポリオレフィン系樹脂の推奨されるメルトフローレート(以下「MFR」と略記する。JIS K 7210-1976)は、その適用される成形方法及び成型物の物性に依りて適宜選択されるが、通常、0.01~200g/10分、好ましくは0.05~100g/10分である。

【0043】本発明に係る核剤組成物は、本発明の目的の範囲内において従来公知のポリオレフィン用添加剤と併用してもよい。

【0044】かかるポリオレフィン用添加剤としては、例えばポリオレフィンなど衛生協議会編「ポジティブリストの添加剤一覧」(1995年1月)に記載されている各種添加剤が挙げられ、より具体的には安定剤(金属化合物、エポキシ化合物、窒素化合物、燐化合物、硫黄化合物など)、紫外線吸収剤(ベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物など)、酸化防止剤(フェノール系化合物、亜リン酸エステル系化合物、イオウ系化合物など)、界面活性剤、滑剤(パラフィン、ワックスなどの脂肪族炭化水素、炭素数8~22の高級脂肪酸、炭素数8~22の高級脂肪酸金属(A1, Ca, Mg, Zn)塩、ポリグリコール、炭素数4~22の高級脂肪酸と炭素数4~18の脂肪族1価アルコールとのエステル、炭素数8~22の高級脂肪酸アミド、シリコン油、ロジン誘導体など)、充填剤(タルク、ハイドロタルサイト、マイカ、ゼオライト、バーライト、珪藻土、炭酸カルシウム、ガラス繊維など)、発泡剤、発泡助剤、ポリマー添加剤の他、架橋剤、架橋促進剤、難燃剤、分散剤、加工助剤などの各種添加剤が例示される。

【0045】特に、成形樹脂の着色を問題とする場合には、ホスファイト系の安定剤を用いることが推奨される。具体的には、トリスノニルフェニルホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2, 6-ジ-*t*-ブチル-4-

(6)

特開平10-279739

10

メチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニレン-ジ-ホスファイトなどが例示される。

【0046】本発明に係る樹脂組成物を成形するに際しては、射出成形、押出成形、ブロー成形、圧空成形、回転成形、フィルム成形などの従来公知の1次及び2次成形方法のいずれをも採用できる。

【0047】本発明の核剤組成物は、ポリオレフィンの結晶化速度を向上させ、ポリオレフィンの球晶サイズを微細化することができる。その結果として、成形品のヤング率、剛性などの機械的性質及び透明性、光沢などの光学的性質を改良することに加えて、最適成形条件の拡張を図ることができる。

【0048】

【実施例】以下に実施例及び比較例を掲げ、本発明を詳しく説明する。

【0049】[試料シートの作成]

(1) ポリプロピレンシート

アイソタクチックホモポリプロピレンパウダー(MFR=23)100重量部に対して、所定のロジン酸類及び/又は金属塩B及び/又はカルシウム塩を所定重量部、イルガフォス168(商品名、チバガイギー社製)0.05重量部及びイルガノックス1010(商品名、チバガイギー社製)0.05重量部を加え、ヘンシェルミキサーで750rpmで5分間混合し、240℃で押し出し混合してペレットを作成した。次いで、240℃に溶融し、金型温度を40℃に設定して射出成形法により

1. 0mm厚みのシートを作成した。

【0050】(2) ポリエチレンシート

直鎖状低密度ポリエチレン樹脂(MFR=8)100重量部に対して、所定のロジン酸類及び/又は金属塩B及び/又はカルシウム塩を所定重量部、イルガフォス168(商品名、チバガイギー社製)0.05重量部及びイルガノックス1010(商品名、チバガイギー社製)0.05重量部を加え、ヘンシェルミキサーで750rpmで5分間混合し、190℃で押し出し混合してペレットを作成した。次いで、190℃に溶融し、金型温度を40℃に設定して射出成形法により1. 0mm厚みのシートを作成した。

【0051】[透明性の評価]ヘーズ値(JIS K 6714)の測定による。

【0052】[光沢の評価]クロス値(JIS K 6717)の測定による。

【0053】[結晶化温度の評価]結晶化温度(Tc)をDSC法を用いて測定した。即ち、240℃で5分間保持した後、冷却速度20℃/分で降温したときの発熱ピーク温度をTcとした。Tcの高いものは結晶化速度は速く、成形性が改良される。

50

(7)

特開平10-279739

11

【0054】〔剛性の評価〕射出成形により作成した厚み4mm、長さ100mm、幅10mmのテストピースを用いて、JIS K 7203に従って曲げ弾性率(Kq/mm^2 又は Kq/cm^2)を測定した。曲げ弾性率が高いもの程、剛性が高い。

【0055】〔核剤分散性の評価〕射出成形により作成した縦4.0cm、横4.0cm、厚み1mmシート合計10枚中に確認される未分散核剤の有無を目視で評価した。未分散核剤が認められない場合を「○」、認められる場合を「×」とした。

*10

12

*【0056】〔核剤組成物の調製〕デヒドロアピエチン酸(以下「DAA」と称する。)含量の異なる数種のロジン酸類及び/又は各種金属塩B及び/又はカルシウム塩を所定量、円柱型容器に入れ、次いで井内盛栄堂社製「ミックスローターVMR-3」で80rpmで30分間粉体混合して第1表に示す核剤番号1~40の核剤組成物を調製した。

【0057】

【表1】

第1表

核剤番号	核剤組成物およびポリオレフィン100組成物に対する各組成の配合重量部					
	ロジン酸類		金属塩B		カルシウム塩	
	DAA含量(%)	重量部	金属塩の種類	重量部	種類	重量部
1	25	0.2	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
2	50	0.2	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
3	75	0.2	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
4	100	0.2	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
5	75	0.2	ステアリン酸メチル	0.05	—	—
6	75	0.2	ステアリン酸メチル	0.2	—	—
7	75	0.2	12-ヒドロステアリン酸メチル	0.1	—	—
8	75	0.2	ラウリン酸メチル	0.1	—	—
9	75	0.2	パルミチン酸メチル	0.1	—	—
10	75	0.2	ペラジン酸メチル	0.1	—	—
11	75	0.2	ミリスチン酸メチル	0.1	—	—
12	75	0.2	オレイン酸メチル	0.1	—	—
13	75	0.2	リノレン酸メチル	0.1	—	—
14	75	0.2	γ-リノレン酸メチル	0.1	—	—
15	75	0.2	α-リノレン酸メチル	0.1	—	—
16	75	0.2	アラキジン酸メチル	0.1	—	—
17	75	0.2	ステアリン酸メチル	0.05	ステアリン酸メチル	0.05
18	75	0.2	パルミチン酸メチル	0.05	パルミチン酸メチル	0.05
19	75	0.2	ミリスチン酸メチル	0.02	ミリスチン酸メチル	0.05
20	75	0.2	ペラジン酸メチル	0.02	ステアリン酸メチル	0.05
21	75	0.2	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
22	75	0.2	オレイン酸メチル	0.1	—	—
23	75	0.2	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
24	75	0.2	オレイン酸メチル	0.1	—	—
25	75	0.2	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
26	75	0.2	オレイン酸メチル	0.1	—	—
27	75	0.2	—	—	—	—
28	75	0.2	—	—	ステアリン酸メチル	0.1
29	0	0.2	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
30	—	—	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
31	—	—	パルミチン酸メチル	0.1	—	—
32	—	—	ステアリン酸メチル	0.05	ステアリン酸メチル	0.05
33	—	—	パルミチン酸メチル	0.05	パルミチン酸メチル	0.05
34	—	—	ペラジン酸メチル	0.02	ステアリン酸メチル	0.05
35	—	—	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
36	—	—	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
37	—	—	ステアリン酸メチル	0.1	—	—
38	—	—	オレイン酸メチル	0.1	—	—
39	75	0.2	パルミチン酸メチル	0.1	—	—
40	75	0.2	ミリスチン酸メチル	0.05	ステアリン酸メチル	0.05

DAA:デヒドロアピエチン酸

【0058】実施例1~26

第1表に記載の核剤番号1~26の核剤組成物を用いて所定のポリプロピレンシートを作成し、これらの透明性、光沢、結晶化温度、曲げ弾性率及び核剤の分散性を測定して評価した。得られた結果を第2表に示す。

【0059】比較例1~14

第1表に記載の核剤番号27~40の核剤組成物を用い

て所定のポリプロピレンシートを作成し、これらの透明性、光沢、結晶化温度、曲げ弾性率及び核剤の分散性を測定して評価した。得られた結果を第2表に示す。

【0060】比較例15

核剤組成物を配合せずにポリプロピレンシートを作成し、これらの透明性、光沢、結晶化温度、曲げ弾性率及び核剤の分散性を測定して評価した。得られた結果を第

(8)

特開平10-279739

13

14

2表に示す。

【0061】

*【表2】

*

第2表

	核剤番号	ヘイズ (%)	光沢 (%)	Tc (℃)	曲げ弾性率 (kg/cm ²)	表分散性 の有無
実施例						
1	1	35	96	121	168	○
2	2	28	100	126	178	○
3	3	25	101	129	185	○
4	4	21	103	130	188	○
5	5	28	100	128	183	○
6	6	27	100	128	180	○
7	7	26	100	128	183	○
8	8	26	100	129	180	○
9	9	26	100	128	183	○
10	10	28	100	128	179	○
11	11	26	100	128	183	○
12	12	25	98	128	180	○
13	13	25	100	128	182	○
14	14	24	100	128	183	○
15	15	24	98	128	180	○
16	16	50	91	120	155	○
17	17	18	103	129	180	○
18	18	20	101	129	180	○
19	19	22	100	128	182	○
20	20	25	100	128	180	○
21	21	28	100	128	175	○
22	22	30	96	127	170	○
23	23	28	100	127	174	○
24	24	30	98	127	170	○
25	25	30	100	126	170	○
26	26	30	95	126	175	○
比較例						
1	27	60	88	110	135	○
2	28	55	90	117	150	○
3	29	43	90	115	150	○
4	30	85	88	107	125	○
5	31	64	88	107	125	○
6	32	85	88	108	128	○
7	33	65	85	108	130	○
8	34	50	88	110	150	○
9	35	64	88	108	125	○
10	36	64	90	108	125	○
11	37	65	88	108	125	○
12	38	45	95	120	160	○
13	39	38	95	124	170	×
14	40	32	95	126	175	×
15	—	70	85	105	120	○

【0062】実施例27～52

第1表に記載の核剤番号1～26の核剤組成物を用いて所定のポリエチレンシートを作成し、これらの透明性、光沢、結晶化温度、曲げ弾性率及び核剤の分散性を測定して評価した。得られた結果を第3表に示す。

【0063】比較例16～29

第1表に記載の核剤番号27～40の核剤組成物を用いて所定のポリエチレンシートを作成し、これらの透明性、光沢、結晶化温度、曲げ弾性率及び核剤の分散性を

測定して評価した。得られた結果を第3表に示す。

【0064】比較例30

核剤組成物を配合せずにポリエチレンシートを作成し、これらの透明性、光沢、結晶化温度、曲げ弾性率及び核剤の分散性を測定して評価した。得られた結果を第3表に示す。

【0065】

【表3】

(9)

特開平10-279739

15

16

第3表

	試験番号	ヘイズ (%)	光沢 (%)	Tc (℃)	曲げ強性率 (kg/cm ²)	未分散体剤 の有無
実施例						
27	1	50	88	106	2600	○
28	2	45	100	107	2700	○
29	3	40	100	108	2800	○
30	4	36	102	110	2800	○
31	5	42	88	107	2800	○
32	6	42	89	107	2700	○
33	7	42	100	107	2700	○
34	8	42	100	107	2700	○
35	9	43	100	108	2800	○
36	10	43	100	106	2600	○
37	11	44	98	107	2600	○
38	12	44	88	107	2700	○
39	13	43	88	108	2700	○
40	14	43	98	108	2700	○
41	15	45	98	109	2700	○
42	16	68	90	106	2500	○
43	17	35	102	108	2700	○
44	18	35	100	108	2700	○
45	19	35	100	106	2800	○
46	20	36	98	108	2700	○
47	21	40	98	107	2700	○
48	22	40	95	107	2600	○
49	23	43	98	107	2700	○
50	24	42	95	107	2700	○
51	25	45	95	107	2800	○
52	26	42	90	107	2600	○
比較例						
16	27	75	80	103	2300	○
17	28	70	88	105	2400	○
18	29	80	88	104	2400	○
19	30	80	75	102	2200	○
20	31	80	75	102	2100	○
21	32	80	75	102	2200	○
22	33	80	70	102	2100	○
23	34	80	75	101	2100	○
24	35	80	76	102	2200	○
25	36	80	75	102	2200	○
26	37	90	70	100	2100	○
27	38	55	85	105	2400	○
28	39	48	90	105	2400	×
29	40	45	95	107	2500	×
30	—	88	70	100	2100	○

【0066】

* 速度、透明性、光沢、剛性及び成形性を飛躍的に改善
ることができる。【発明の効果】本発明に係る組成物を核剤として適用す
ることにより、対象となるポリオレフィン樹脂の結晶化*

フロントページの続き

(72)発明者 藤田 淳
京都府京都市伏見区葎島天倉町13番地 新
日本理化学株式会社内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.